

рического анализа (ТГА) как функцию температуры (в интервале 25 – 1100°C) на воздухе. Абсолютное значение кислородного дефицита определяли методами прямого восстановления образцов в токе водорода и окислительно-восстановительного титрования.

По результатам РФА установлено, что на воздухе при 1100°C твердые растворы $\text{Sr}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ и $\text{Sr}_{0.7}\text{Sm}_{0.3}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ образуются в интервале составов $0 \leq y \leq 1$, а оксиды $\text{Sr}_{0.6}\text{Sm}_{0.4}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ существуют при $y < 0.5$ и $y < 0.7$. Рентгенограммы незамещенных кобальтитов $\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ и образцов $\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0.3, 0.4$; $y = 0.1$) удовлетворительно описываются в рамках тетрагональной ячейки пространственной группы $I4/mmm$. Рентгенограммы сложных оксидов с большим содержанием железа были проиндексированы в рамках кубической ячейки пространственной группы $Pm\bar{3}m$.

Для всех однофазных образцов определены параметры элементарной ячейки и координаты атомов. Установлено, что при увеличении концентрации железа в образцах с фиксированным содержанием самария и стронция параметры и объем элементарной ячейки сложных оксидов монотонно растут. Тогда как введение самария в А-подрешетку, при фиксированном значении y приводит к уменьшению параметров элементарной ячейки. Подобные тенденции можно объяснить с точки зрения размерных эффектов ($r_{\text{Sm}^{3+}} = 1.38 \text{ \AA}$; $r_{\text{Sr}^{2+}} = 1.58 \text{ \AA}$, к.ч. 12; $r_{\text{Fe}^{3+}}/r_{\text{Fe}^{4+}} = 0.785/0.725 \text{ \AA}$; $r_{\text{Co}^{3+}}/r_{\text{Co}^{4+}} = 0.75/0.67 \text{ \AA}$).

Показано, что величина содержания кислорода в $\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ увеличивается с увеличением концентрации лантанида и железа в образцах и уменьшением температуры.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 13-03-00958 а

ДЕФЕКТНАЯ СТРУКТУРА СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ

$\text{SmBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$ ($x=0; 0.6$)

Мычинко М.Ю., Волкова Н.Е., Иванов И.Л.

Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Важное место в поиске и создании новых материалов, перспективных для использования в качестве электродов твердооксидных топливных элементов, кислородных мембран, сенсоров занимает группа многокомпонентных твердых растворов на основе слоистых перовскитоподобных фаз $\text{AA}'\text{B}_2\text{O}_{6-\delta}$ (где А - лантаноид, частично замещенный на щелочноземельный металл А', а В – атомы 3d-металла (Ti, Cr, Mn, Fe,

Co, Ni, Cu)), обладающих высокой электронно-ионной проводимостью и подвижностью кислородной решетки. Физико-химические свойства оксидов, образующихся в подобных системах, непосредственно зависят от их кристаллической и дефектной структуры. Поэтому целью данной работы явились определение дефектной структуры и кислородной нестехиометрии материалов $\text{SmBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$ ($x=0; 0.6$) в зависимости от температуры и парциального давления кислорода методами кулонометрического титрования и высокотемпературной термогравиметрии.

Синтез образцов проводили по глицерин-нитратной технологии. Фазовый состав полученных оксидов контролировали рентгенографически. Кислородную нестехиометрию (δ) сложных оксидов $\text{SmBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$ ($x=0; 0.6$) изучали методами термогравиметрического анализа (ТГА) как функцию температуры (в интервале 440-1100°C) и парциального давления кислорода (от 0.001 до 0.21 атм) и кулонометрического титрования как функцию температуры (в интервале 900-1050°C) и парциального давления кислорода (от 10^{-7} до 0.21 атм). Абсолютное значение кислородной нестехиометрии $\text{SmBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$ ($x=0; 0.6$), приведенное к комнатным условиям, определили методами прямого восстановления образца в токе водорода и окислительно-восстановительного титрования.

Кристаллическая структура сложных оксидов $\text{SmBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ и $\text{SmBaCo}_{1.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_{6-\delta}$ была описана в рамках орторомбической (пр.гр. $Pmmm$) и тетрагональной (пр.гр. $P4/mmm$) элементарной ячейки соответственно.

Значения кислородной нестехиометрии, определённые независимыми методами хорошо согласуются друг с другом. Показано, что для оксида $\text{SmBaCo}_{1.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_{6-\delta}$ характерно более высокое содержание кислорода, чем для незамещенного кобальтита самария-бария, недопированного железом, что связано с разницей электроотрицательностей железа и кобальта ($\chi_{\text{Fe}}=1.64$; $\chi_{\text{Co}}=1.70$).

По экспериментальным зависимостям кислородной нестехиометрии от температуры и парциального давления кислорода было проведено установление дефектной структуры сложных оксидов $\text{SmBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$ ($x=0; 0.6$). Для описания дефектной структуры слоистых перовскитов предложены две альтернативные модели.

Показано, что поведение кислородной нестехиометрии описывается в рамках модели локализованных носителей заряда, при этом упорядочение кислородных вакансий описано как образование электростатических кластеров $(V_{\text{O}}^{\bullet\bullet} - \text{Ba}'_{\text{Sm}})^{\bullet}$.

Рассчитаны константы равновесия процессов дефектообразования и концентрации точечных дефектов как функции от кислородной нестехиометрии температуры.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 13-03-00958 а.

ИССЛЕДОВАНИЕ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ $\text{Ni}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$

Тимофеев А.Л., Бамбуров А.Д., Маршеня С.Н., Подкорытов А.Л.

Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Ранее в лаборатории синтеза сложных оксидов были получены различные твёрдые растворы на основе $\text{Ni}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ содержащие литий, алюминий, галлий, титан и цирконий [1].

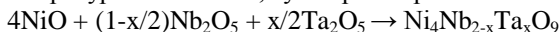
Этот ниобат никеля имеет отличную от всех других ниобатов структуру. Элементарная $\text{Ni}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ ячейка состоит из 480 атомов. Она может быть представлена в виде сложного пространственного восьмигранного каркаса, в котором октаэдры NiO_6 соединяются как гранями, так и ребрами. Пустоты заполняются октаэдрами NbO_6 , и образуется так называемый октаэдроблок. Наличие туннельных мест в структуре $\text{Ni}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ способствует большей подвижности ионов никеля в отличие от других ниобатов, что подтверждено экспериментально.

В настоящей работе изучены цинксодержащие твёрдые растворы и фазы $\text{Ni}_4\text{Nb}_{2-x}\text{Ta}_x\text{O}_9$ на основе ниобата никеля.

Синтез твёрдых растворов осуществляли твердофазным методом исходя из уравнений реакции:



(интервал температур 600-1350 °С, суммарное время синтеза 63 часа)



(интервал температур 650-1250 °С, суммарное время синтеза 56 часов).

Все полученные твёрдые растворы аттестованы методами РФА (ДРОН-2.0 в Cu-K_α излучении), проведён химический анализ, анализ распределения частиц по радиусам методом лазерной дифракции (SHIMADZU SALD-7101), проведено исследование ИК спектров образцов твёрдых растворов (ИК-Фурье спектрометр Nicolet 6700, НПВО).

Методом лазерной дифракции определены размеры частиц. На рисунке представлено типичное распределение частиц по размерам на примере фазы $\text{Ni}_3\text{ZnNb}_2\text{O}_9$, близкое к гауссовскому.